

[19]中华人民共和国专利局



[12]发明专利申请公开说明书

[51]Int.Cl⁶

H01G 4/12

H01G 4/30 H01G 4/005

[21]申请号 96116728.9

[11]公开号 CN 1156318A

[43]公开日 1997年8月6日

[22]申请日 96.12.20

[30]优先权

[32]95.12.20 [33]JP[31]349734 / 95

[32]96.4.22 [33]JP[31]126405 / 96

[71]申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

[72]发明人 佐野靖信 和田博之 浜地幸生

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

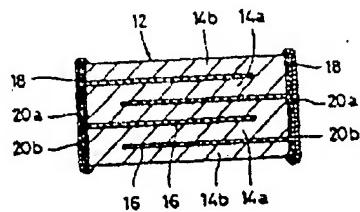
代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 叠层陶瓷电容器

[57]摘要

本发明揭示了一种叠层陶瓷电容器，包括由下列组成式为主要组分的陶瓷组合物制成的介电陶瓷层： $(1-\alpha-\beta) \{BaO\}_m \cdot TiO_2 + \alpha Re_2O_3 + \beta (Mn_{1-x-y}Ni_xCo_y) O$ ($0.0025 < \alpha < 0.025$; $0.0025 < \beta < 0.05$; $\beta / \alpha < 4$; $0 < x < 1.0$; $0 < y < 1.0$; $0 < x+y < 1.0$; $1.000 < m < 1.035$)。它以所述主要组分为基准，还含有 0.5 至 5.0% (摩尔) 的次要组分氧化镁，和 0.2 至 3.0% (重量) SiO_2-TiO_2-MO 类氧化物。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

5 1. 一种叠层陶瓷电容器，包括多层介电陶瓷层，多个形成在介电陶瓷层之间的内部电极，每一个内部电极的一端暴露在介电陶瓷层一端之外，以及与暴露的内部电极电连接的外部电极，该叠层陶瓷电容器的特征在于介电陶瓷层各由包括下述组分的材料制成：杂质、碱金属氧化物含量低于 0.02% (重量) 的钛酸钡，以及氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化镱、氧化锰、氧化钴和氧化镍，并相对于 100 摩尔具有下列组成式的主要组分，含有 0.5 至 5.0 摩尔(以 MgO 计)的次要组分氧化镁。

$$(1-\alpha-\beta)\{BaO\}_m \cdot TiO_2 + \alpha Re_2O_3 + \beta(Mn_{1-x-y}Ni_xCo_y)O$$

其中 Re_2O_7 是选自 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 中的一种或多种；

α 、 β 、 m 、 x 和 y 如下所述：

$$0.0025 \leq \alpha \leq 0.025$$

$$0.0025 \leq \beta \leq 0.05$$

$$\beta/\alpha \leq 4$$

$$0 \leq x < 1.0$$

$$0 \leq y < 1.0$$

$$0 \leq x+y < 1.0$$

20 1.000 < m ≤ 1.035,
还含有 0.2 至 3.0 份(重量) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ 类氧化物(其中 MO 为选自 BaO 、
 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO 和 MnO 中的至少一种或多种氧化物), 相对于 100
份(重量)所述各组分; 以及

内部由极多的镍或镍合金制成。

25 2. 如权利要求 1 所述的叠层陶瓷电容器，其特征在于 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ 类氧化物的组成在 $\{\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{MO}\}$ 的三角图中，落入由连接以下四个点形成的四条线所包围范围内，以摩尔 % 表示：

A (85,1,14)

B (35,51,14)

C (30,20,50)

30 D (39,1,60)

其中 MO 为选自 BaO、CaO、SrO、MgO、ZnO 和 MnO 中的至少一种或多种氧化物，而且如果 ZrO_2 的含量为 5 份(重量)或更少时，该氧化物还含有总量为 15 份(重量)或更少的 Al_2O_3 和 ZrO_2 中的至少一种，相对于 100 份(重量)所述组分。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的叠层陶瓷电容器，其特征在于外部电极层由沉

结的导电金属粉末层或添加了玻璃料的导电金属粉末层制成。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的叠层陶瓷电容器，其特征在于外部电极各包括第一导电金属粉末烧结层或添加了玻璃料的导电金属粉末烧结层，以及在该第一层上形成的第二镀覆层。

说 明 书

叠层陶瓷电容器

5 本发明涉及用于电子仪器的叠层陶瓷电容器，尤其是带有由镍或镍合金制成的内部电极的叠层陶瓷电容器。

叠层陶瓷电容器通常按如下方法制备。首先制备表面用电极材料涂覆成内部电极的绝缘材料片。例如，该绝缘材料可主要含有 BaTiO₃。接着，在加热和加压下将多块这样的用电极材料涂覆的材料片进行层压和整体化，将得到的层压制件在天然气氛中 1250 °C 至 1350 °C 烘焙，得到带有内部电极的叠层绝缘陶瓷体。在该绝缘陶瓷体的两端固定和烘焙与内部电极电连接的外部电极。如此即得到叠层陶瓷电容器。

因此，用于该内部电极的材料必须满足下列要求。
15 (a) 由于绝缘陶瓷与内部电极一起烘焙，因此用于内部电极的材料的熔点必须不低于绝缘陶瓷烘焙的温度。

(b) 用于内部电极的材料必须在高温下，氧化气氛中不会被氧化，必须不与绝缘材料反应。

作为满足这些要求的电极材料，迄今所用的是贵金属，例如铂、金、钯和银-钯合金。然而，虽然这些电极材料具有优良的特性，但它们是十分昂贵的。因此，电极材料的成本达到叠层陶瓷电容器总成本的 30 % 至 70 %，因而是常规叠层陶瓷电容器生产成本提高的主要因素。

20 除了贵金属之外，已知一些贱金属(如 Ni、Fe、Co、W 和 Mo)具有高的熔点。然而，这些贱金属在高温下，氧化气氛中容易氧化而失去其作为电极材料的功能。因此，如果这些贱金属用作叠层陶瓷电容器的内部电极，它们必须与绝缘陶瓷一起在中性或还原性气氛中进行烘焙。然而，常规绝缘陶瓷材料的缺点是如果将它们在中性或还原性气氛中进行烘焙，则它们会显著地被还原成半导体。

25 为了克服这些缺点，提出了一种含有钛酸钡固溶体的绝缘材料，其中钡部分/钛部分之比超过其化学计量比，例如在日本专利公布 No.57-42588 中所揭示的；以及一种绝缘材料，它包括钛酸钡的固溶体并含有加入其中的稀土金属(如 La、Nd、Sm、Dy 和 Y)的氧化物，如在日本专利申请公开 No.61-101459 中揭示的。

30 还提出了一种组成为 BaTiO₃-CaZrO₃-MnO-MgO 的绝缘材料，例如在日本专利申请 No.62-256422 中所揭示的；以及组成为 BaTiO₃-(Mg、Zn、Sr、Ca)O-B₂O₃-SiO₂ 的绝缘材料，例如在日本专利公布 No.61-14611 中所揭示的。

使用这些绝缘材料得到的绝缘陶瓷，即使在还原性气氛中烘焙，也不会变成半导体。这样制造包括贱金属(如镍)内部电极的叠层陶瓷电容器就成为可能的。

5 随着电子行业最近的发展，在该领域中需要大量小型电子元件，因而需要大量小尺寸大容量的叠层陶瓷电容器。因此，在该领域中的发展趋势迅速趋向于具有更高的介电常数的绝缘材料以及趋向于更薄的绝缘层。所以，目前需要大量可靠性高，具有高的介电常数，而几乎不随温度变化的绝缘材料。

10 然而，在日本专利公布 No.57-42588 和日本专利申请公开 No.61-101459 中所揭示的绝缘材料的缺陷在于从该材料可得到的绝缘陶瓷的晶粒通常是大的，虽然绝缘陶瓷本身可能具有高的介电常数，结果，如果用这些绝缘陶瓷制成厚度为 $10\mu\text{m}$ 或更薄的绝缘层并引入叠层电容器中，则一层中的晶粒数目减少，因而叠层电容器的可靠性降低。另外，该绝缘材料的另一个缺点是该绝缘陶瓷的介电常数随温度的变化率大。因此，常规的绝缘材料不能满足市场上的要求。

15 另一方面，在日本专利申请公开 No.62-256422 中所揭示的绝缘材料的缺陷在于 CaZrO_3 以及在烘焙过程中生成的 CaTiO_3 常会与 Mn 和其它物质形成第二相，因而包括该材料的电容器的高温可靠性是有疑问的，虽然该材料的陶瓷体的介电常数相对来说是高的，构成陶瓷体的晶粒是小的，介电常数随温度的变化率是小的。

20 在日本专利公布 61-14611 中揭示的绝缘材料的缺陷在于该材料的陶瓷体的介电常数为 2000 至 2800，因此该材料不适用于小尺寸、大容量的叠层电容器。另外，该材料还有一个缺点是它不符合 EIA 标准中所规定的 X7R 级性能标准，该标准规定电容量随温度的变化率在 -55 °C 至 +125 °C 范围内为 $\pm 15\%$ 。

25 虽然对现有的非还原性绝缘陶瓷组合物进行了某些改进，使它们在高温负荷寿命试验中具有良好的绝缘电阻，但对在抗湿性负荷试验中其绝缘电阻的提高仍然是不能令人满意的。

30 为了解决上述问题，在日本专利申请公开 No.05-09066、05-09067 和 05-09068 中提出了不同的组合物。然而，这些组合物仍然不能满足目前市场上对小尺寸、大容量电容器的严格要求。具体来说，目前市场上的要求是具有更薄的绝缘层和更高的可靠性。因此，很需要能制造更薄的叠层陶瓷电容器中绝缘层的具有更高的可靠性的绝缘材料。因此，需要提供小尺寸、大容量、高可靠的叠层陶瓷电容器，该电容器即使在高温和高湿度条件下仍具有高度可靠的性能。

35 因此，本发明的目的是提供低价格、小尺寸、大容量的叠层陶瓷电容器，其介电常数为 3000 或更高，该电容器具有高绝缘电阻，当在室温和 125 °C 进行测定时，其绝缘电阻分别为 $6000\text{M}\Omega\cdot\mu\text{F}$ 或更高以及 $2000\text{M}\Omega\cdot\mu\text{F}$ 或更高，以绝缘电阻与电容量的乘积计(CR 的积)，其电容量与温度的关系满足在 JIS 标准中

所规定的 B 级性能标准和在 EIA 标准中规定的 X7R 级性能标准，即使在高温和高湿度负荷下，它仍然具有良好的耐天候性。

具体来说，本发明提供一种叠层陶瓷电容器，它包括多层介电陶瓷层、多个形成在介电陶瓷层之间的内部电极，每一个内部电极的一端露出在介电陶瓷层一端之外，以及与暴露的内部电极电连接的外部电极；其特征在于：

介电陶瓷层各由包括下述组分的材料制成：钛酸钡（其中杂质、碱金属氧化物的含量低于 0.02 %（重量））、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化镱、氧化铥、氧化钴和氧化镍，并含有 0.5 至 5.0 摩尔（以 MgO 计）的次要组分氧化镁，相对于 100 摩尔具有下列组成式的主要组分：



其中 Re_2O_3 是选自 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 中的一种或多种；

α 、 β 、 m 、 x 和 y 如下所述：

$$0.0025 \leq \alpha \leq 0.025$$

$$0.0025 \leq \beta \leq 0.05$$

$$\beta/\alpha \leq 4$$

$$0 \leq x < 1.0$$

$$0 \leq y < 1.0$$

$$0 \leq x+y < 1.0$$

$$1.000 < m \leq 1.035$$

还含有 0.2 至 3.0 份（重量） SiO_2 - TiO_2 - MO 类氧化物（其中 MO 为选自 BaO 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO 和 MnO 中的至少一种或多种氧化物），相对于 100 份（重量）所述组分；以及

内部电极各由镍或镍合金制成。

较好的是， SiO_2 - TiO_2 - MO 类氧化物（其中 MO 为选自 BaO 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO 和 MnO 中的至少一种或多种氧化物）在 $\{\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{MO}\}$ 的三角图中落入由连接以下四个点形成的四条线所包围的组成范围内，以摩尔 % 表示：

A (85,1,14)

B (35,51,14)

C (30,20,50)

D (39,1,60)

该氧化物还含有总量为 15 份（重量）或更少的 Al_2O_3 和 ZrO_2 中的至少一种，相对于 100 份（重量）所述组分，条件是 ZrO_2 的含量为 5 份（重量）或更少。

外部电极较好的是各由烧结的导电金属粉末层或添加了玻璃料的导电金属粉末层制成。更好的是该外部电极各包括第一导电金属粉末烧结层或添加了玻璃料的导电金属粉末烧结层，以及在该第一层上形成的第二镀覆层。

作为介电陶瓷层的材料，在此所用的是绝缘陶瓷组合物，它包括钛酸钡，

和一种或多种选自氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒和氧化镱的稀土氧化物，以及氧化锰、氧化钴和氧化镍，在特定的组成比例下，并且含有氧化镁和 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ 类氧化物。因此，即使在还原性气氛中，该绝缘陶瓷组合物可很好地烘焙而不破坏其性能。结果，可以得到高可靠性的叠层陶瓷电容器，该电容器的电容量与温度的关系满足在 JIS 标准中所规定的 B 级性能标准和在 EIA 标准中规定的 X7R 级性能标准，并且在室温以及甚至在高温下，具有高绝缘电阻。另外，由于构成烧结过的陶瓷体的晶粒是小的，其尺寸为 $1\mu\text{m}$ 或更小，所以各绝缘层中的陶瓷晶粒的数目增加。因此，即使当叠层陶瓷电容器中的绝缘层变薄，也不会降低电容器的可靠性。

本发明者发现，形成介电陶瓷层的绝缘陶瓷组合物包括钛酸钡，和一种或多种选自氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒和氧化镱的稀土氧化物，以及氧化锰、氧化钴和氧化镍，而钛酸钡中杂质的含量，例如碱土金属氧化物(如 SrO 和 CaO)；碱金属氧化物(如 Na_2O 和 K_2O)以及其他氧化物(如 Al_2O_3 和 SiO_2)，尤其是 CaO ；碱金属氧化物(如 Na_2O 和 K_2O)的含量对电容器的电性能有很大的影响。具体来说，如果绝缘陶瓷组合物中的钛酸钡含有碱金属氧化物杂质的含量少于 0.02 % (重量)，则所得到的电容器的介电常数可以达到 3000 或更高。

另外，本发明者还发现，将主要含有 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ (其中 MO 为选自 BaO 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO 和 MnO 中的一种或多种氧化物)的氧化物加入绝缘陶瓷组合物中，可提高该组合物的可烧结性，同时也提高了包括该组合物的电容器的耐湿负荷性能。并且，我们还发现，将 Al_2O_3 和 ZrO_2 加入主要含有 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ 的氧化物中，可提高陶瓷层的绝缘电阻。

因此，根据具有上述效果的本发明，可以获得高可靠性，小尺寸，大容量，带有镍或镍合金内部电极的叠层陶瓷电容器，其电容量随温度的变化率小。

在本发明的叠层陶瓷电容器中，绝缘陶瓷材料由即使在还原性气氛中烘焙也不会还原成半导体的绝缘陶瓷组合物制成。因此，贱金属镍或镍合金可用作电容器中电极的材料。另外，由于该组合物可在相对较低的温度(1300°C 或更低)下烘焙，所以可以降低电容器的生产成本。

而且，本发明的包括由该绝缘陶瓷组合物制成的陶瓷层的叠层陶瓷电容器的介电常数为 3000 或更高，电容器的高介电常数随温度的变化率小。并且，该电容器具有高绝缘电阻并具有良好的性能，其性能即使在高温和高湿度条件下也不会变差。另外，由于构成绝缘层的晶粒是小的，其尺寸为 $1\mu\text{m}$ 或更小，所以该层可很好地减薄，而不会减少其中晶粒的数目，这与构成常规的叠层陶瓷电容器的陶瓷层不同。因此，根据本发明，可以得到具有高可靠性，小尺寸，大容量的叠层陶瓷电容器。

本发明的上述目的和其它的目的以及本发明的特征和优点在下面参照附图对本发明的优选实施方式和本发明的实施例的详细叙述中得到进一步的说明。

图 1 是说明本发明的一个实例的剖视图。

图 2 是说明进行层压的第一介电陶瓷层的实例平面图。

图 3 是说明层压第一介电陶瓷层和第二介电陶瓷层以构成本发明电容器中的叠层绝缘陶瓷体的透视分解图。

5 图 4 是 $\{\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{MO}\}$ 的三组分组成图，该图表明 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ 氧化物添加剂的组成范围。

10 图 1 是说明本发明的一个实例的剖视图。所说明的叠层陶瓷电容器 10 包括叠层绝缘陶瓷体 12。叠层绝缘陶瓷体 12 是将多层第一介电陶瓷层 14a 和两层第二介电陶瓷层 14b 整体层压而形成的。在叠层绝缘陶瓷体 12 中，介电陶瓷层 14a 和 14b 以下述方式整体层压：将两层介电陶瓷层 14b 排列在两个端面，两个端面之间排列多层第一介电陶瓷层 14a。这些介电陶瓷层 14a 和 14b 层压时其中的内部电极 16 交替地埋入其中。在叠层绝缘陶瓷体 12 的两个端面上依次形成外部电极 18、第一薄膜层 20a 和第二薄膜层 20b。第一薄膜层 20a 可以由镍或铜制成，第二薄膜层 20b 可以由焊锡或锡制成。因此，叠层陶瓷电容器 10 的形状为长方体薄片。

15 现将制备本发明的叠层陶瓷电容器 10 的方法按照方法的构成步骤依次叙述如下。

首先，叠层绝缘陶瓷体 12 制备如下。如在图 2 中所示，使含有钛酸钡；选自氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒和氧化镱的一种或多种稀土氧化物；及氧化锰、氧化钴、氧化镍和氧化镁；以及主要含 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ 的氧化物的原料粉末形成浆料，然后进行铺展，以制备第一介电陶瓷层 14a(生料薄片)。在该生料薄片的一面形成的是镍或镍合金的内部电极 16。可以使用网板印刷、金属蒸气沉积或电镀等任一种方法形成内部电极 16。层压预定数目的各带有内部电极 16 的第一介电陶瓷层 14a，然后如图 3 所示，将其夹在两层不带内部电极 16 的介电陶瓷层 14b 之间，将其加压层压后得到叠层片。接着将得到的叠层片在还原性气氛中预定的温度下烘焙，得到叠层绝缘陶瓷体 12。

30 然后，在叠层绝缘陶瓷体 12 的两面形成两个与内部电极 16 连接的外部电极 18。外部电极 18 的材料可以与内部电极 16 的材料相同。除此之外，还可以使用银、钯、银-钯合金和其它材料作为外部电极 18 的材料，并可以向其中加入玻璃料，例如 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-BaO}$ 类玻璃。可根据叠层陶瓷电容器 10 的用途和电容器 10 使用的部位，选择适宜的材料作为外部电极 18。外部电极 18 可以通过将金属粉末的糊料涂于烧制过的叠层绝缘陶瓷体 12 上，然后进行烧制而形成。另一种方法是将该糊料涂于未烧制过的叠层绝缘陶瓷体 12 上，同时进行烧制。此后，外部电极 18 可以用镍、铜等电镀，在其上形成第一电镀膜 20a。最后，35 用焊锡、锡等的第二电镀膜 20b 涂覆该第一电镀膜 20a。这样即制得本发明的薄片型叠层陶瓷电容器 10。

实施例 1

首先，制备和称量各种纯度的 $TiCl_4$ 和 $Ba(NO_3)_2$ 原料。用草酸处理之后得到草酸氧钛钡($BaTiO(C_2O_4 \cdot 4H_2O)$)沉淀物。将该沉淀物在 $1000^\circ C$ 或更高温度下加热分解后得到如表 1 所示的四种类型的钛酸钡($BaTiO_3$)。另外，称取构成组分中的氧化物、碳酸盐和氢氧化物，使组成为 $0.66SiO_2-0.17TiO_2-0.15BaO-0.02MnO$ (摩尔计)，然后混合并研磨，得到一种粉末。将该粉末在白金坩埚中 $1500^\circ C$ 加热，然后快速冷却，随后研磨得到平均粒径为 $1\mu m$ 或更小的氧化物粉末。

10

表 1

$BaTiO_3$ 的种类	碱金属氧化物	杂质含量(重量 %)				平均粒径 (μm)
		SrO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
A	0.003	0.012	0.001	0.010	0.005	0.60
B	0.020	0.010	0.003	0.019	0.008	0.56
C	0.012	0.179	0.018	0.155	0.071	0.72
D	0.062	0.014	0.001	0.019	0.004	0.58

15

接着制备 $BaCO_3$ (这是用以调节钛酸钡中 Ba/Ti 的摩尔比的)，以及纯度均为 99 % 或更高的 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 MnO 、 NiO 、 CoO 和 MgO 。将这些原料的粉末以表 2 中所示的各种组成比例与氧化物粉末混合，以制备各种组合物。将每种组合物在球磨机中与聚乙烯醇缩丁醛粘合剂及有机溶剂(如乙醇)一起湿磨，得到一种陶瓷浆料。用刮刀将该陶瓷浆料铺展开，得到厚度为 $11\mu m$ 的矩形生料薄片。然后，在该陶瓷生料薄片上印刷主要含 Ni 的导电胶，形成导电胶层，由此形成内部电极。

表 2 * 带*的样品在本发明的范围之外

样品 编号	BaTiO ₃ 的种类	(1-a-b) (BaO) _m · TiO ₂ + a Re ₂ O ₇ + b (Mn _{1-x-y} Ni _x Co _y)O						MgO 质量分数	
		T ₀ , 0,0,	T ₀ , 0,0,	T ₀ , 0,0,	β	X	Y		
*1 A	-	-	-	-	0.0030	0.010	0.3	0.5	-
*2 A	-	0.010	-	-	0.002	0.0120	0.060	-	0.010
*3 A	-	0.010	-	-	0.002	0.0120	0.010	0.5	5/6
*4 A	-	-	0.0120	-	-	0.0120	0.010	0.3	5/6
*5 A	0.0100	0.0020	-	-	0.0120	0.0120	0.3	0.5	1
*6 A	-	0.010	-	-	0.0100	0.0100	0.3	0.5	1
7 A	0.0010	0.0015	-	-	0.0025	0.0025	0.1	0.3	1
8 A	-	0.0050	0.0050	-	0.0100	0.0080	0.3	0.2	4/5
9 A	-	0.0080	-	-	0.0040	0.0120	0.0010	0.9	2/3
10 A	0.0010	-	0.0080	-	0.0050	0.0050	0.3	0.5	1
11 A	0.0040	-	0.0040	-	0.0080	0.0080	0.9	0.0	1
12 C	-	0.015	-	0.0100	-	0.0250	0.0500	0.6	0.3
13 B	-	-	0.0030	-	-	0.0030	0.0050	0.3	0.4
14 A	-	-	0.010	-	-	0.0100	0.0050	0.0	0.0
15 A	0.0050	-	-	-	-	0.0050	0.0210	0.3	0.5
16 A	-	0.0030	0.0120	-	-	0.0200	0.0010	0.1	1/5
*17 A	-	-	0.010	-	0.020	0.020	0.015	0.3	1/2
*18 A	-	0.010	0.010	-	-	0.020	0.000	0.3	4/5
*19 A	-	0.010	-	-	-	0.010	0.010	1.0	1.0
*20 A	-	0.010	-	-	-	0.010	0.010	-	1.0
*21 A	0.0050	-	-	-	-	0.0050	0.050	0.1	0.3
*22 A	-	0.010	-	-	-	0.010	0.0050	0.1	1/2
*23 A	-	0.010	-	-	-	0.010	0.0050	0.1	1/2
*24 A	-	0.010	-	-	-	0.010	0.0050	0.1	1/2
*25 D	-	0.010	-	-	-	0.010	0.0050	0.1	1/2

将多片上面均带有导电胶层的上述陶瓷生料薄片以下述方式进行层压：一片薄片的导电胶露出面与另一片导电胶不露出面更迭。这样得到层压片，将该层压片在 N₂ 气氛中 350 °C 加热，使粘合剂烧尽，然后在含有 H₂、N₂ 和 H₂O，且氧分压为 10⁻¹² 至 10⁻⁹ MPa 的还原性气氛中，如表 3 所示的各种温度下烧制 2 小时，得到烧结的陶瓷体。

表 3 *带有*的样品在本发明的范围之外

样品 编号	烧制 温度 (℃)	介电 常数 ϵ	介电 损耗 $\tan \delta$ (%)	电容 温度变化率 $\Delta C/C_{25}^0$ (%)	电容 温度变化率 $\Delta C/C_{25}^0$ (%)	温度变化率 $\Delta C/C_{25}^0$ (%)		CR阻(25℃) (MΩ·μF)	CR阻(125℃) (MΩ·μF)	平均 寿命 (h)	耐湿 试验 不合格 数	晶粒 尺寸 (μm)
						-25℃	-55℃					
* 1	1300	2810	2.5	-11.6	-3.2	-16.1	5.6	15.1	8050	1800	8	0/72
* 2	1280											2.5
* 3	1280	3370	2.0	-2.8	-5.3	-3.1	-5.5	5.6	3970	600	111	0/72
* 4	1280	3330	1.9	-0.1	-10.1	-0.5	-15.4	16.4	5200	1770	305	0/72
* 5	1380											2.0
* 6	1380											0.14
7	1300	4060	2.5	-6.6	-6.6	-10.1	-12.1	12.1	1270	4590	320	0/72
8	1280	3460	2.0	-2.2	-5.7	-2.4	-7.0	7.3	6570	2410	555	0/72
9	1300	3060	1.8	-2.0	-5.3	-2.1	-6.4	6.4	6110	2180	541	0/72
10	1280	3450	2.0	-1.5	-6.8	-0.7	-9.3	10.2	6770	2500	512	0/72
11	1280	3520	2.1	-1.9	-1.3	-1.3	-6.5	11.0	6540	2180	505	0/72
12	1280	3020	1.6	-2.1	-5.0	-1.6	-5.3	5.4	6010	2090	597	0/72
13	1280	3290	1.9	-4.2	-6.9	-5.5	-11.1	11.1	7110	3480	321	0/72
14	1280	3280	1.9	-1.1	-5.6	-2.1	-5.8	5.8	6650	2650	341	0/72
15	1300	3380	1.9	-1.2	-3.4	-3.0	-11.8	11.9	6930	2520	333	0/72
16	1300	3090	1.6	-1.5	-3.9	-2.6	-2.3	4.1	6010	2030	657	0/72
*17	1360	2250	1.9	-2.2	-2.1	-3.8	-0.8	3.8	3720	1020	199	0/72
*18	1280	3060	1.9	-0.3	-9.5	-0.1	-15.8	15.8	5580	530	63	0/72
*19	1300	3420	2.1	-1.6	-6.2	-2.5	-7.0	7.0	2540	250	131	0/72
*20	1300	3290	1.8	-2.1	-5.2	-3.0	-5.9	6.3	3340	310	164	0/72
*21	1300	3580	2.2	0.8	-10.7	0.2	-17.6	17.6	6670	1510	210	0/72
*22	1360											0.61
*23	1360	2320	1.6	-1.2	-3.5	-2.5	2.5	4.1	6150	2130	385	40/72
*24	1290	1990	1.2	-0.8	-2.9	-1.8	3.1	3.5	3850	2580	421	0/72
*25	1280	2670	1.8	-2.5	-4.8	-4.3	-5.7	5.9	6300	2420	533	0/72

用扫描电镜在 1500 倍的放大倍数观察各烧结的陶瓷体表面，以测定视野中所见的晶粒的尺寸。

将含有 B_2O_3 - Li_2O - SiO_2 - BaO 类玻璃料的银膏施用于各烧结的陶瓷体的两面，在 N_2 气氛中 600 °C 再进行烘焙，从而形成与内部电极电连接的外部电极。

如此得到的叠层电容器的外部尺寸为 1.6mm 宽×3.2mm 长×1.2mm 厚，夹在内部电极之间的各介电陶瓷层的厚度为 8μm。有效介电陶瓷层的总数为 19，每层陶瓷层面对电极的面积为 2.1mm²。

测定了这些制得的电容器样品的电性能。使用自动桥式测量仪，在 1kHz 的频率、1V rms 及 25 °C，精确测定电容量(C)和介电损耗(tan δ)。由测得的电容量，通过计算得到各样品的介电常数(ε)。接着，在 25 °C 或 125 °C，将 16V 的直流电压施加于各样品 2 分钟，使用绝缘电阻测定时，测定各样品的绝缘电阻(R)。如此测得各样品的绝缘电阻(R)之后，得到各样品的电容量(C)和绝缘电阻(R)的乘积，即 CR 积。另外，测定各样品的电容量温度变化率。

对于电容量温度变化率，得到以 20 °C 电容量为基准的在 -25 °C 至 85 °C 之间的电容量温度变化率($\Delta C/C_{20}$)，以 25 °C 电容量为基准的在 -55 °C 至 125 °C 之间的电容量温度变化率($\Delta C/C_{25}$)，以及在 -55 °C 至 125 °C 之间的最大变化率(|ΔC|_{max}) (以其绝对值表示)。

为了测定各样品的高温负荷寿命，对每一样品取 36 片进行高温负荷试验，其中在 150 °C 将 100V 的直流电压施加于各样片，同时测定各样片的绝缘电阻随时间的变化率。在该测试中，测定各样片的绝缘电阻(R)达到 10⁶Ω 或更低的时间，即为各测试样片的寿命。计算所有测试样片的平均值得到各样品的平均寿命。为了测定各样品的耐湿负荷寿命，对每一样品 72 片进行高湿度负荷试验，其中在 2 大气压的压力、100 % 的相对湿度和 121 °C 的温度下，将 16V 的直流电压施加于各样品，同时测定各样品的绝缘电阻随时间的变化率。在该测试中，计数出在 250 小时以内显示绝缘电阻(R)为 10⁶(Ω)或更低的测试样片的数目。

在上述测试中得到的结果列于表 3 中。

从表 1、表 2 和表 3 中可以明显看出，所有本发明范围内的叠层电容器样品具有不低于 3,000 的高介电常数，且具有不大于 2.5 % 的介电损耗(tan δ)，同时电容量温度变化率在 -25 °C 至 85 °C 温度范围内满足 JIS 标准中规定的 B 级性能标准，且在 -55 °C 至 125 °C 温度范围内满足 EIA 标准中规定的 X7R 级性能标准。

并且，本发明的这些样品在 25 °C 和 125 °C 进行测定时，具有高的绝缘电阻值，以 CR 积计，分别为不小于 6,000Ω·F 及不小于 2,000Ω·F。另外，它们具有不短于 300 小时的长的平均寿命，在耐湿负荷试验中没有发现不合格的。并且，它们在不高于 1300 °C 的相对较低的温度下烧结，烧结的样品中的晶粒的尺寸

小，不大于 $1\mu\text{m}$ 。

对本发明中所用的组成进行限定的理由如下。

首先说明限定 $(1-\alpha-\beta)\{\text{BaO}\}_m \cdot \text{TiO}_2 + \alpha\text{Re}_2\text{O}_3 + \beta(\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y)\text{O}$ 的理由，其中 Re_2O_3 为选自 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 中的一种或多种。

如在样品 1 中可见，如果 Re_2O_3 的量 α 小于 0.0025，则由于介电常数 ϵ 低于 3,000，电容量随温度的变化率大，在 125 °C 的绝缘电阻低，且平均寿命非常短，因此是不理想的。如在样品 17 中可见，如果 Re_2O_3 的量 α 大于 0.025，则由于介电常数 ϵ 不大于 3,000，在 25 °C 和 125 °C 的绝缘电阻低，平均寿命非常短，有些试验片在耐湿负荷试验中不合格，且烧结温度高，因此也是不理想的。

如在样品 2 中可见，如果 $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ 的量 β 小于 0.0025，则由于所构成的陶瓷在还原性气氛中烧制时，会还原成半导体，从而使绝缘电阻降低，因此是不理想的。如在样品 18 中可见，如果 $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ 的量 β 大于 0.05，则由于在 25 °C 及 125 °C 时的绝缘电阻分别低于 $6,000\text{M}\Omega\cdot\mu\text{F}$ 和 $2,000\text{M}\Omega\cdot\mu\text{F}$ ，平均寿命短于 300 小时，电容量随温度的变化率大，不能满足 EIA 标准中的 X7R-级性能标准，因此也是不理想的。

如在样品 19 和 20 中可见，如果 NiO 的量 x 和 CoO 的量 y 为 1.0，则在 25 °C 及 125 °C 时的绝缘电阻分别低于 $6,000\text{M}\Omega\cdot\mu\text{F}$ 和 $2,000\text{M}\Omega\cdot\mu\text{F}$ ，且平均寿命短于 300 小时。

如在样品 21 中可见，如果 $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ 的量 β 与 Re_2O_3 的量 α 之比 β/α 大于 4，则由于电容量随温度的变化率大，在 125 °C 时的绝缘电阻低于 $2,000\text{M}\Omega\cdot\mu\text{F}$ ，且平均寿命短于 300 小时，因此是不理想的。

如在样品 3 和 4 中可见，如果钛酸钡的摩尔比 m 不大于 1.000，则由于陶瓷在还原性气氛中烘焙时转化为半导体，降低了电容器的绝缘电阻，且平均寿命短，因此是不理想的。所以，构成样品的绝缘层不能减薄。如在样品 22 中可见，如果摩尔比 m 大于 1.035，则由于该样品的可烧结性非常差，因此也是不理想的。

如在样品 5 中可见，如果 MgO 的量小于 0.5 摩尔，则由于绝缘电阻低，电容量随温度的变化率既不能满足 EIA 标准中规定的 X7R 级性能标准，也不能满足 JIS 标准中规定的 B 级性能标准，因此是不理想的。如在样品 23 中可见，如果 MgO 的量大于 5.0 摩尔，则由于烧结温度太高，介电常数不大于 3,000，绝缘电阻低，许多试验片在耐湿负荷试验中不合格，因此也是不理想的。

如在样品 6 中可见，如果 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ 类氧化物的量小于 0.2 份(重量)，则该电容器不能充分烧结，因此是不理想的。如在样品 24 中可见，如果 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ 类氧化物的量大于 3.0 份(重量)，则由于介电常数不超过 3000，且在 25 °C 的绝缘电阻不超过 $6,000\text{M}\Omega\cdot\mu\text{F}$ ，因此也是不理想的。

如在样品 25 中可见，如果钛酸钡中碱金属氧化物杂质的含量大于 0.02 % (重

量), 则由于这些杂质使介电常数降低, 因此是不理想的.

实施例 2

使用表 1 中的钛酸钡 A, 制备原料粉末, 以得到含 1.0 摩尔 MgO 的
5 $98.0\{\text{BaO}\}_{1.010}\cdot\text{TiO}_2+0.5\text{Dy}_2\text{O}_3+0.5\text{Er}_2\text{O}_3+1.0(\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})\text{O}$ (按摩尔计) 介电组合物。向其中加入任何平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 或更小的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ 类氧化物样品,
10 这些氧化物是用与实施例 1 相同的方法进行制备, 在 1200°C 至 1500°C 的温度下加热, 如表 4 所示。用与实施例 1 相同的方法, 使用该样品制备带有与内部电极连接的银外部电极的叠层陶瓷电容器。由此制备的叠层陶瓷电容器样品的外部尺寸与实施例 1 中的相同。

表 4 *带有*的样品在本发明的范围之外

样品 编号	玻璃 氧化物 的添加量 (质量%)	玻璃氧化物的成分										Al ₂ O ₃	ZrO ₂		
		主要成分(摩尔%)						Mo							
		SiO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃	C ₂ O	SrO	MgO	ZnO	MnO						
101	1.0	85	1	1	-	-	-	4	9	14	-	-	-		
102	1.0	35	51	-	10	-	-	-	4	14	-	-	-		
103	1.0	30	20	-	30	-	15	4	1	50	-	-	-		
104	1.0	39	1	20	20	2	-	13	5	60	-	-	-		
105	1.0	70	10	5	5	-	-	10	-	20	-	-	-		
106	1.0	45	10	-	-	-	-	15	30	45	-	-	-		
107	1.0	50	20	10	10	3	7	-	-	30	-	-	-		
108	1.0	50	30	-	15	-	-	-	4	20	-	-	-		
109	1.0	35	30	25	10	-	-	-	-	35	-	-	-		
110	1.0	40	40	10	-	-	-	5	5	20	-	-	-		
111	1.0	45	22	3	30	-	-	-	-	33	15	-	-		
112	1.0	45	22	3	30	-	-	-	-	33	10	5	-		
*113	1.0	55	25	5	5	-	-	-	-	10	-	-	-		
*114	1.0	25	40	15	-	10	-	5	5	35	-	-	-		
*115	1.0	30	10	30	25	-	-	5	-	60	-	-	-		
*116	1.0	50	0	35	15	-	-	-	-	50	-	-	-		
*117	1.0	45	22	30	-	-	3	-	-	33	25	-	-		
*118	1.0	45	22	30	-	3	-	-	-	33	-	15	-		
*119	1.0	30	60	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-		

测定上述样品的电性能。用自动桥式测定仪在 1KHz、1V rms 和 25 °C 测定电容量(C)和介电损耗($\tan \delta$)。由测得的电容量，通过计算得到各样品的介电常数(ϵ)。接着，在 25 °C 或 125 °C，将 16V 的直流电压施加于各样品 2 分钟，
5 使用绝缘电阻测定仪，测定各样品的绝缘电阻(R)。如此测得各样品的绝缘电阻(R)之后，得到各样品的电容量(C)和绝缘电阻(R)的乘积，即 CR 积。另外，测定各样品的电容量温度变化率。

对于电容量温度变化率，得到的是以 20 °C 电容量为基准的在 -25 °C 至 85 °C 之间的电容量温度变化率($\Delta C/C_{20}$)，以 25 °C 电容量为基准的在 -55 °C 至 125 °C 之间的电容量温度变化率($\Delta C/C_{25}$)，以及在 -55 °C 至 125 °C 之间的最大变化率($|\Delta C|_{max}$) (以其绝对值表示)。
10

为了测定各样品的高温负荷寿命，对每一样品的 36 片试样进行高温负荷试验，其中在 150 °C 将 100V 的直流电压施加于各样片，同时测定各样片的绝缘电阻随时间的变化率。在该测试中，测定各样片的绝缘电阻(R)达到 $10^6\Omega$ 或更低的时间，即为各测试样片的寿命。计算所有测试样片的平均值得到各试样的平均寿命。另外，为了测定各样品的耐湿负荷寿命，对每一样品的 72 片样品进行耐湿负荷试验，其中在 2 大气压的压力、100 % 的相对湿度和 121 °C 的温度下，将 16V 的直流电压施加于各样片，同时测定各样片的绝缘电阻随时间的变化率。在该测试中，计数出在 250 小时以内显示绝缘电阻(R)为 $10^6(\Omega)$ 或更低的测试样片的数目。
15
20

在上述测试中得到的结果列于表 5 中。

表 5

•带有*的样品在本发明的范围之外

样品 编号	烧制 温度 ($^{\circ}$ C)	介电 常数 ϵ	介电 损耗 $\tan \delta$ (%)	电容量温 度变化率 $\Delta C/C_{25}$ (%)	电容量温 度变化率 $\Delta C/C_{25}$ (%)	电容量温 度变化率 $\Delta C/C_{25}$ (%)	CR和(25 $^{\circ}$ C) (M Ω · μ F)	CR和(125 $^{\circ}$ C) (M Ω · μ F)	平均 寿命 (h)	耐湿 负荷 试验 不含 格数	晶粒 尺寸 (μ m)	
101	1300	3120	1.9	-1.0	-7.3	-2.1	-8.1	6260	2290	402	0/72 0.70	
102	1300	3260	2.0	-1.2	-6.9	-1.9	-7.5	6080	2100	355	0/72 0.71	
103	1300	3220	1.8	-0.8	-7.9	-0.5	-9.8	16V	6780	412	0/72 0.70	
104	1300	3200	1.8	-1.6	-6.2	-2.0	-6.9	6480	2130	432	0/72 0.70	
105	1280	3150	1.9	-1.1	-7.4	-1.8	-7.9	6350	2320	402	0/72 0.71	
106	1280	3240	1.8	-1.4	-6.3	-1.8	-7.1	6380	2160	377	0/72 0.71	
107	1300	3220	1.7	-1.4	-7.8	-1.8	-8.7	6240	2250	407	0/72 0.70	
108	1280	3110	1.5	-0.5	-8.4	-0.3	-10.3	10.3	6690	2520	445	0/72 0.71
109	1280	3370	2.0	-1.4	-6.8	-2.0	-6.9	7.2	6320	2390	516	0/72 0.71
110	1280	3270	1.9	-0.4	-9.1	-0.2	-11.0	11.0	6040	2100	353	0/72 0.72
111	1300	3080	1.8	-0.8	-7.7	-1.5	-8.5	6.6	7840	3380	622	0/72 0.70
112	1300	3040	1.8	-0.6	-8.2	-1.0	-12.4	12.5	7280	3270	608	0/72 0.70
*113	1360	2050	2.5	-2.4	-1.9	-1.1	1.2	3.5	4800	1630	63	45/72 0.65
*114	1360										0.61	
*115	1360										0.61	
*116	1360	3250	2.0	-1.4	-7.2	-2.2	-9.0	9.0	6360	2230	398	72/72 0.71
*117	1360										0.61	
*118	1360										0.61	
*119	1360										0.61	

从表 4 和表 5 中可以明显看出，含有介电陶瓷层的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ 类氧化物的添加量在本发明范围内的叠层电容器样品全部具有不低于 3,000 的高介电常数，且具有不大于 2.5 % 的介电损耗($\tan \delta$)，同时电容量温度变化率在 -25 °C 至 85 °C 温度范围内满足 JIS 标准中规定的 B 级性能标准，在 -55 °C 至 125 °C 温度范围内也满足 EIA 标准中规定的 X7R 级性能标准。

并且，本发明的这些样品在 25 °C 及 125 °C 进行测定时，具有高的绝缘电阻值，以 CR 积计，分别为不小于 $6,000\Omega\cdot\mu\text{F}$ 及不小于 $2,000\Omega\cdot\mu\text{F}$ 。另外，它们具有不短于 300 小时的长的平均寿命，而且，在耐湿负荷试验中都没有不合格。

与本发明的样品相比，其它在本发明范围之外的样品(如样品 113 至 116 和 119)，其中 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ (其中 MO 为选自 BaO 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO 和 MnO 的氧化物)类氧化物的加入量，在图 4 所示的 $\{\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{MO}\}$ 的三角图中，不在由 A、B、C 和 D 四个点包围的组成范围内，其性能不良，因为它们不能被很好地烧结，或者即使能烧结，却有许多在耐湿负荷试验中不合格。确切地说，在限定组成范围的图 4 中，A 点表示包括 85 摩尔 % SiO_2 、1 摩尔 % TiO_2 和 14 摩尔 % MO 的组合物；B 点表示包括 35 摩尔 % SiO_2 、51 摩尔 % TiO_2 和 14 摩尔 % MO 的组合物；C 点表示包括 30 摩尔 % SiO_2 、20 摩尔 % TiO_2 和 50 摩尔 % MO 的组合物；D 点表示包括 39 摩尔 % SiO_2 、1 摩尔 % TiO_2 和 60 % MO 的组合物。

如样品 111 和 112 可见，当加入 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MO}$ 类氧化物以及 Al_2O_3 和 ZrO_2 时，可以得到绝缘电阻在 25 °C 和 125 °C 分别为 $7,000\text{M}\Omega\cdot\mu\text{F}$ 和 $3,000\text{M}\Omega\cdot\mu\text{F}$ 的叠层电容器。然而，如样品 117 和 118 可见，如果 Al_2O_3 的加入量超过 15 份(重量)，或者如果 ZrO_2 的加入量超过 5 份(重量)，则由于样品的可烧结性大大降低，因此是不理想的。

在上述实施例中，所用的钛酸钡粉末是根据草酸方法制备的，然而这不是限定性的。除此之外，还可以使用根据醇盐方法或水热反应法制备的钛酸钡粉末。如果使用后一种粉末，常可使电容器的性能比上述实施例中所示的样品的性能有进一步的提高。这些实施例中所用的氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化镱、氧化锰、氧化钴、氧化镍和其它粉末也不是限定性的。也可以用形成这些氧化物的醇盐或有机金属化合物溶液替代这些氧化物粉末，而不会影响所制备的电容器的性能，只要它们配制成在本发明的范围内的介电陶瓷层即可。

虽然参照具体的实例对本发明进行了详细的叙述，但对本领域的技术人员来说，进行各种不脱离本发明的精神和范围的变化和修正将是显而易见的。

说 明 书 附 图

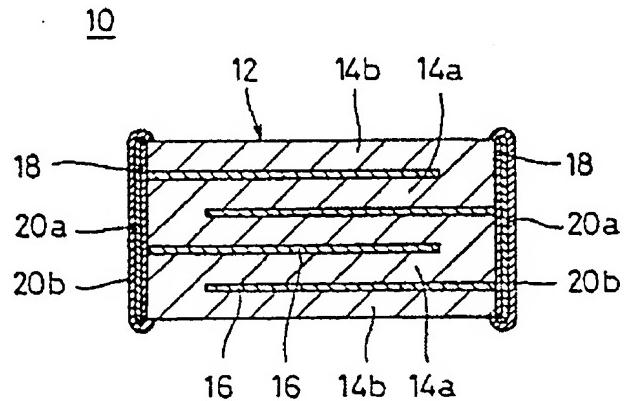


图 1

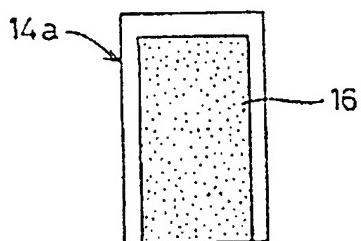


图 2

- 1 -

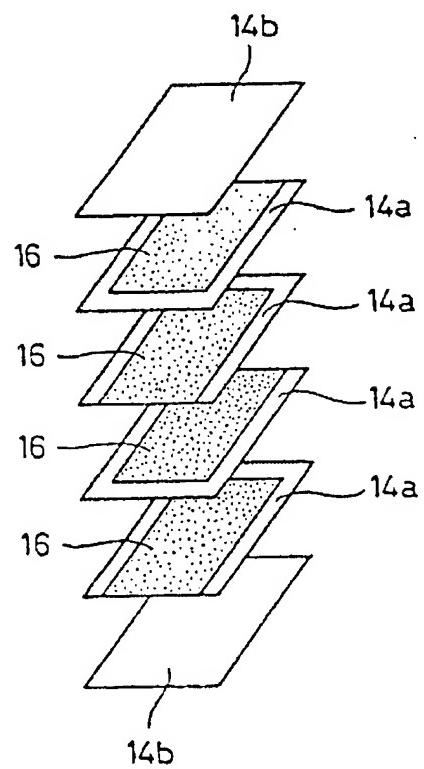


图 3

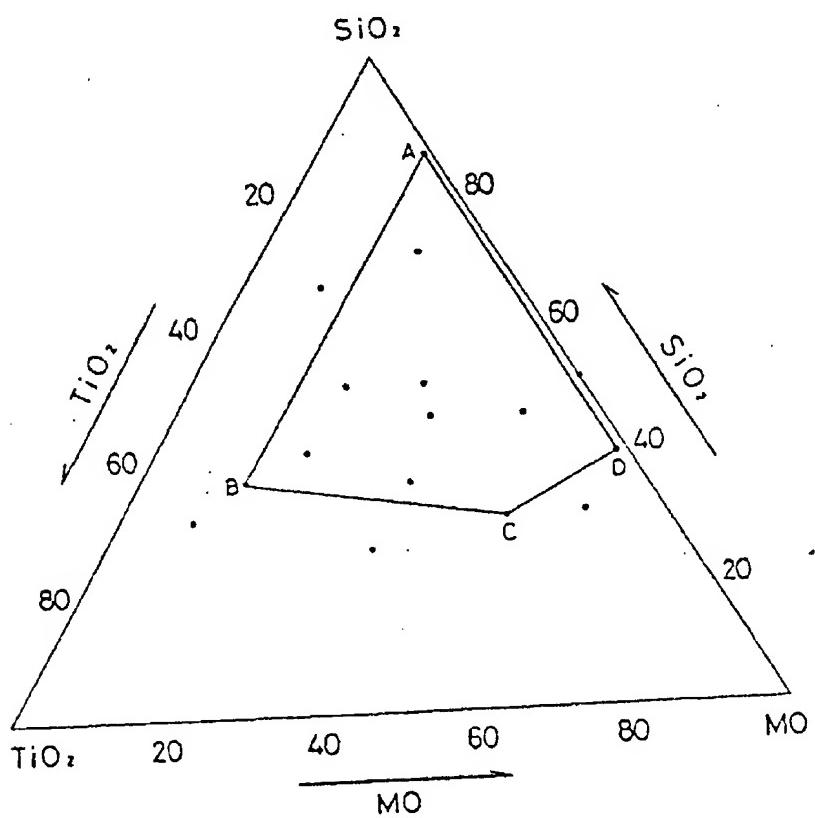


图 4